

대한민국특허청(KR)

⑩Int. Cl.⁴

C 07 C 43/13

C 07 C 43/12

C 07 C 59/135

특 허 공 보(B₁)

제 4563 호

⑪공고일자 1996. 7. 24

⑪공고번호 96- 9774

⑫출원일자 1988. 10. 29

⑫출원번호 88-14169

⑬우선권주장 ⑬1987. 10. 30 ⑬미국(US)

심사관 이 윤 원

⑬116, 259

⑭안 명 자 리차드 바아크 플라인

미합중국, 미네소타 55144-1000, 세인트 폴, 3엠 센타

패트리카 마라 세이브

미합중국, 미네소타 55144-1000, 세인트 폴, 3엠 센타

⑮출 원 인 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩처어링 컴패니 대표자 도널드 말러 센

미합중국, 미네소타, 세인트 폴, 3엠 센타

⑯대리인 변리사 나 임 관·윤 동 열·안 진 석

(전25면)

퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시알킬렌)

카르보닐 플루오라이드 화합물 및 이의 유도체

발명의 상세한 설명

본 발명은 퍼플루오로 지방족 에테르-포함 카르보닐 플루오라이드 화합물과 이의 유도체 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

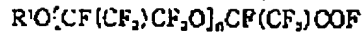
식 $-CF_2-\overset{\text{O}}{\underset{|}{CF}}-CF_2-$ 의 헥사 플루오로 프로필렌 옥사이드를, 퍼플루오로카복실산 플루오라이드와 반응시켜서 퍼플루오로알콕시 프로피온산 플루오라이드를 제조하는 방법은 이미 공지되어 있다.

미합중국 특허 제3,250,808호(루어외 다수)는 헥사플루오로프로필렌 옥사이드가 자체적으로, 또는 플루오로알카논산 플루오라이드, 또는 플루오로알카논과 반응하여, 일반식 $R_1O[CF(CF_3)CF_2O]_n-CF(CF_3)COX$ 및 일반식 $R_1O[CF(CF_3)CF_2O]_n-CF(CF_3)COOM$ (식중 R_1 는 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시알킬기이고, n 은 0 이상의 수이고, X 는 아미노기, 할로젠기 또는 히드록실기이며, M 은 알킬기, 금속 양이온 또는 암모늄기이다)의 플루오로카본 에테르를 생성시키는 방법에 대해 개시하고 있다.

영국 특허 제1,529,514(듀폰)는, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드를 일반식 $R_1R_2C=O$ (식중, R_1 및 R_2 는 각각 탄소, C_{1-14} 의 플루오로알킬기, 설폰-치환된 C_{1-14} 의 플루오로알킬기, C_{1-14} 의 플루오로알콕시기, 설폰-치환된 C_{1-14} 의 플루오로알콕시기, 2 내지 14개의 탄소원자 및 1 내지 6개의 산소원자를 가진 플루오로알콕시알킬기 또는 2 내지 14개의 탄소원자 및 1 내지 6개의 산소원자를 가진 설폰-치환된 플루오로알콕시알킬기)의 플루오로화 카르보닐 화합물과 반응시켜 일반식 $R_1R_2CFOCF(CF_3)COF$ 의 산 플루오라이드-포함 에테르를 제공하는 방법을 개시하고 있다.

미합중국 특허 제4,035,388호(마비나)에는 하기 일반식의 퍼플루오로- α -알콕시프로피온산 플루오라이드의 제조 방법이 개시되어 있다:

특허공고 96-9774 2/25



상기 식중, R'은 C₁-,의 퍼플루오로알킬기이거나 식 $CF_3CF_2OCF_2CF(CF_3)OCF-$ 의 라디칼이며: n은 0,

1 또는 2이다.

미합중국 특허 제4,118,421호(마티니)에는 일반식 $R'O[CF(CF_3)CF_2O]_nCF(CF_3)COF$ 의 퍼플루오로알콕시 프로피온산 플루오라이드의 제조 방법이 개시되어 있다.

미합중국 특허 제3,271,341호(개리스 II세)에는 수성 콜로이드 중합체 분산액의 세척시 유용한 이온화성 분산제가 개시되어 있는데, 이 분산제는 일반식 $F(CF_3)_mO[CF(X)-CF_2-O]_n-CF(X)-COOA$ 의 수용성 화합물이며, 상기 식중 X는 불소와 퍼플루오로메틸기로 구성된 군중에서 선택되고, m은 1 내지 5의 양수이고, n은 0 내지 10의 양수이며, A는 수소 및 알가의 염 라디칼류로 구성된 친수성 라디칼이다.

작용성 퍼플루오로 사블로 지방족 조성물을 개시하고 있는 특허로는 다음과 같은 것이 있다. 미합중국 특허 제2,593,737호(니슬란의 다수)는 식 $C_6F_{11}COOH$ 및 $C_6F_{11}CF_2COOH$ 로 표시되는 시클릭 플루오로카본 모노카르복실산사 이들의 작용성 유도체가 개시되어 있다. 미합중국 특허 제3,600,433호(플랜드의 다수) 및 제3,699,156호(홀랜드의 다수)에는 일반식 $R'_1C_6F_{10}COF$, $R'_1C_6F_{10}CH_2OH$ 및 $C_6F_{11}CH_2OH$ 의 시클릭 플루오로카본 화합물과 이들의 작용성 유도체가 개시되어 있다.

동일한 탄소수의 플루오로화 제면활성제에 있어서, 직쇄 화합물이 통상적으로 측쇄 화합물보다 수용액의 표면 장력을 보다 낮게 저하시킨다는 것으로 오랫동안 인식되어 왔다. R. E. 뎅크스의 문헌 [Organofluorine Chemicals and Their Applications, 멜리스 호우드 리미티드, 카체스터, 1979, 페이지 222-223]에는 직쇄 플루오로케미칼 생성물을 사용하면, 극히 저농도(<0.01%, 100ppm)인 경우중 제외하고는, 측쇄 플루오로케미칼 생성물을 사용하는 것보다 일반적으로 표면 장력을 낮게 저하시킬 수 있다는 점이 개시되어 있다. 마ریان K. 버네트 및 W. A. 지스만[말단 분지(terminal branching) 및 염소 치환에 따른 퍼플루오로산의 표면 특성, J. Phys. Chem., 71, 1967, p.2075-2082]은, 완전 플루오로화된 직쇄 사슬 알칸산의 축합된 단일층이 동일한 채 길이들 가진 그것의 말단 분지된 유사체보다 낮은 임계 표면 장력(lower critical surface tension)을 가짐을 밝히고 있다. 당해 분야의 초기 연구에서, E. F. 웨어, E. G. 샤프린 및 D. A. 지스만[축합된 플루오로화산의 필름의 특성, J. Phys. Chem., 58, 1954, p.235-239]은, 완전 플루오로화된 직쇄 알칸산의 축합된 단일층의 탁월한 비-습윤성 및 이에 따른 낮은 임계 표면 장력은 밀접하게 연결된 $-CF_3$ 기가 표면에 형성된 것에 기인하는 것으로 간주하고 있다.

그러나, 놀랍게도 고도로 분지된 특성의 플루오로케미칼 생성물은 저농도(예, 50-100ppm)에서 뿐만 아니라, 특히 고농도(예, 500 내지 10,000ppm)에서 수용액의 표면 장력을 보다 낮게 저하시킨다는 점이 밝혀졌다.

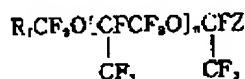
본 발명은, (1)(a) 두개 이하의 퍼플루오로알킬 치환체 및 퍼플루오로알킬렌 치환체를 가질 수 있는 퍼플루오로시클로 지방족부, 및 (b) 퍼플루오로메틸렌옥시알킬렌 카르보닐 플루오라이드 라디칼을 가진[상기 라디칼의 메틸렌기는 상기 퍼플루오로시클로 지방족부의 퍼플루오로알킬렌 치환체나 고리 탄소원자에 결합되고, 퍼플루오로메틸렌옥시알킬렌 카르보닐 플루오라이드와 알킬렌기는 퍼플루오로(메틸)에틸렌기, 퍼플루오로이소프로필렌 옥시(메틸)에틸렌기, 또는 약 10개 이하의 퍼플루오로이소프로필렌옥시 단위들 가진 폴리(퍼플루오로이소프로필렌옥시) 퍼플루오로(메틸)에틸렌기] 퍼플루오로(시클로 지방족 에틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 플루오라이드 화합물, (2) 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 플루오라이드 화합물의 작용성 유도체, 또는 (3) 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 플루오라이드 화

합물의 비작용성 유도체를 포함하는, 퍼플루오로(시클로 지방족 에틸렌옥시알킬렌) 화합물을 제공한다. 상기 작용성 유도체 및 비작용성 유도체는 본래의 퍼플루오로에틸렌옥시알킬렌 카르보닐 플루오라이드의 퍼플루오로에틸렌옥시알킬렌기와 퍼플루오로시클로 지방족부를 갖는다.

퍼플루오로시클로 지방족부는, 고리 원자로서 산소나 질소 헤테로 원자 또는 이들 모두를 포함할 수 있는 퍼플루오로시클로에틸렌이나 퍼플루오로에틸렌부가 바람직하며, 퍼플루오로알킬 치환체가 퍼플루오로시클로 지방족부상에 존재하면, 바람직하게는 C₃ 내지 C₆의 직쇄 또는 측쇄를 이루고, 퍼플루오로 알킬렌 치환체가 퍼플루오로시클로 지방족부에 존재하면, 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 것이 바람직하다. 카르보닐 플루오라이드 화합물의 작용성 유도체로는, 에콜 들렌, 카르부실산, 이들의 염, 에스테르, 아마이드, 니트릴, 알콜, 아크릴레이트, 및 비닐 에테르가 있다. 카르보닐 플루오라이드 화합물의 비작용성 유도체로는, 에콜 들렌 히드라이드, 플루오라이드 및 클로라이드가 있다.

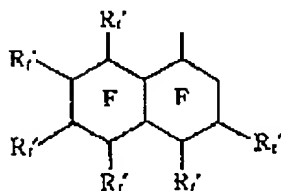
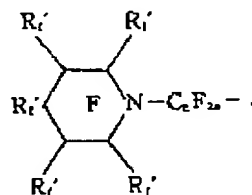
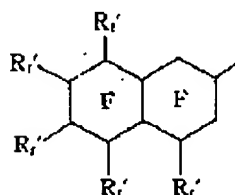
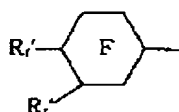
본 발명의 퍼플루오로(시클로 지방족 에틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 플루오라이드의 유도체는 제면활성제, 탄성중합체, 피복제, 윤활제, 전열 및 냉각 유체, 수압 유체, 증기상 가열 및 섬유재에 발유 및 발수성을 부여하기 위한 처리제 등의 각종 용도에 유용하다. 본 발명의 카르부실산 유도체의 암모늄염은 수용액의 표면 장력을 낮추는 제면활성제로서 특히 유용하다.

이들 퍼플루오로(시클로 지방족 에틸렌옥시알킬렌) 화합물은 하기 일반식으로 나타낼 수 있다:

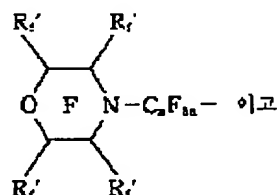


(1)

상기 식중, R₁는 퍼플루오로시클로 지방족 라디칼, 즉



또는



(상기 식중 R_1 는 각각 불소 또는 C_{1-4} 의 직쇄 또는 측쇄의 퍼플루오로알킬기이며, 단 R_1 라디칼중 두개 이하의 R_1' 라디칼은 상기 퍼플루오로알킬기이고, a 는 1 내지 6의 정수임), n 은 0 내지 약 10, 바람직하게는 0, 1 또는 2이며, Z 는 $-COF$ 또는 그것의 작용성 또는 비작용성 유도체인데, 이때 Z 는 $-H$, $-X$, $-CF_2H$, $-CF_2X$, $-CH_2OH$, $-COX$, $-COR$, $-COOH$, $-COOM_{1/2}$, $-COOR$, $-CF_3$, $-CONRR'$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2NCO$, $-CN$, $-CH_2OCOR_1$, $-CH_2OSO_2R_1$, $-C_6H_5(R_1'')_2$, $-CH_2OCOR$, $-CH_2OCOCR''=CH_2$ 또는 $-(CH_2)_mSi(R'')_3$ 이며, 이중, $-X$ 는 $-F$, $-Cl$, $-Br$ 또는 $-I$ 이고, M 은 알코올 라디칼 또는 금속원자이고, v 는 t 의 원자로서 1, 2 또는 3이고, R 및 R' 는 각각 H 또는 저급알킬(예, C_{1-12} 알킬), 아릴(예, C_6 , C_{10} 또는 C_{14} 고리)를 가짐 또는 이것의 조합물(즉, 알킬아릴 또는 아릴알킬)이거나 $-CONRR'$ 의 두 R' 가 함께 알킬렌부(예, C_{2-4} 의 알킬렌)를 형성하며, 이것은 아마도 질소원자와 함께 테테로시클릭 고리(예, $-NC_6H_5$, 또는 $C_6H_4OC_6H_4N-$)을 형성하며, R'' 는 $-H$ 또는 $-CH_3$ 이고, R''' 는 에폭시와 같은 가수분해성 기이고, R_1'' 는 플루오로 지방족기(예, 퍼플루오로 알킬)로서, 이는 사슬 모양의 산소 또는 질소원자와 같은 테테로 원자를 하나 또는 다수(예, 2 내지 4)를 포함할 수 있고(예, 퍼플루오로알콕시알킬), 상기 플루오로 지방족 기는, 특히 R_1'' 가 퍼플루오로알킬인 경우 1 내지 21개의 탄소원자, 바람직하게는 1 내지 4개의 사슬형 탄소원자를 가지며, m 은 2 내지 11의 정수이다.

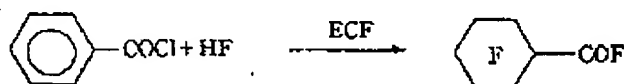
상기 식 및 기타 문헌에서 제시된 구조식에서, 고리 구조내의 "F"는 통상적으로 상기 고리가 퍼플루오로로서, 즉, 모든 고리의 탄소원자가 불소 원자에 결합되고 또한 치환체(예, CF_3 또는 C_6F_5)에 결합될 수 있음을 칭하는 것이다.

상기 식에서 볼 수 있듯이, 통상적으로 본 발명의 화합물은 분자도가 높다. 측쇄는 퍼플루오로(에틸)에틸렌과 퍼플루오로이소프로필렌옥시 당위의 전단트 메틸기에 형성된다. 측쇄의 갈라짐은 퍼플루오로시클로 지방족부가 퍼플루오로알킬 치환체 뿐만아니라 퍼플루오로 메틸헥기나 퍼플루오로 알킬렌 치환기와 연결될 때 일어난다.

본 발명의 퍼플루오로[시클로 지방족 에틸렌옥시알킬렌] 카르보닐 플루오라이드는 헥사플루오로프로필렌 옥사이드와 퍼플루오로시클로 지방족 카르보닐 플루오라이드 전구체 화합물의 촉매 반응을 통해 제조할 수 있다.

퍼플루오로시클로 지방족 카르보닐 플루오라이드 전구체 화합물은 퍼플루오로시클로헥산 카르보닐 플루오라이드, 퍼플루오로데칼린 카르보닐 플루오라이드, 1-아자퍼플루오로시클로헥산-1-알칸 카르보닐 플루오라이드, 1-옥사-4-아자시클로헥산-4-알칸 카르보닐 플루오라이드 및 이들 화합물의 고리-탄소 C_1 내지 C_6 퍼플루오로알킬 모노- 및 디-치환된 유사체중에서 선택된다.

이들 전구체 카르보닐 플루오라이드 화합물은, 예를들면 다음과 같이 전기 화학적 플루오로화(ECF) 반응을 통해 탄소수소 전구체로부터 용이하게 제조된다:

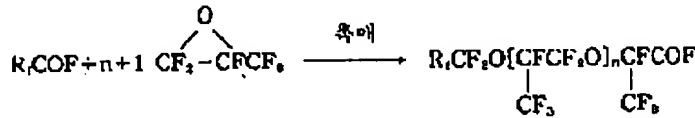


전기 화학적 플루오로화 반응은, 예를 들면 미합중국 특허 제2,593,737호(디슬린 외 다수)에 기재되어 있다. 6-원의 고리 탄소수소 전구체가 관여하는 전기 화학적 플루오로화 반응에서는, 통상적으로 소량의 고리 개환과 고리 수축이, 반생하여 트리플루오로메틸-치환된 5-원의 고리 부산물이 산출된다. 예를 들어, 상기 반응에서는 약 20중량% 이하의 퍼플루오로(메틸시클로헥탄) 카르보닐 플루오라이드가 형성된다. 이 부산물은 주성분인 6-원의 고리 생성물과 비점이 동일하기 때문에 증류를 통해 분리하기가 어렵다. 5-원

의 고리 부산물의 존재는 본 발명과 조성물에 유해하지는 않다. 6-원의 고리 생성물과 같이, 5-원의 고리 부산물은 헥사플루오로프로필렌 옥사이드와 반응하여 유용한 부가생성물 및 이 부가생성물의 유도체물 생성시킨다.

따라서, 본 발명의 대부분의 조성물은 상기와 같은 고리-수축된 부산물을 포함할 것이다(전기 화학적 플루오로화 반응에서 고리의 수축은, 예를 들면 R. E. 벅크스와[유기 플루오르 케미칼의 제조, 특성 및 산업적 용도, 엘리스 호워드 리미티드, 키케스터, 1982, 1장, 19-43페이지]에 기재되어 있다).

피플루오로시클로 지방족 카르보닐 플루오라이드 전구체와 헥사플루오로프로필렌 옥사이드와의 축매 반응은 하기식으로 도식화할 수 있다:



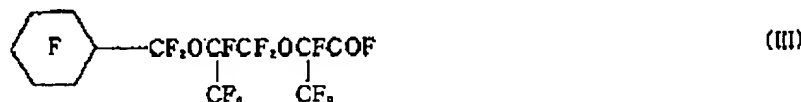
이 반응에서, 전구체 카르보닐 플루오라이드 화합물의 카르보닐 플루오라이드, 즉 -COF는 피플루오로(시클로 지방족 에틸렌옥시안퀸렌) 카르보닐 플루오라이드 생성물의 피플루오로에틸렌옥시기, 즉 -CF₂O-로 전환된다.

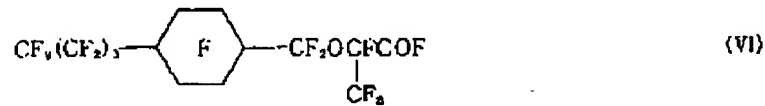
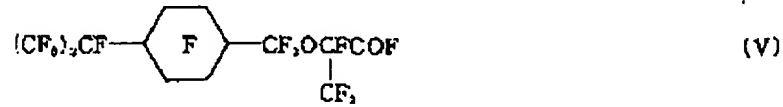
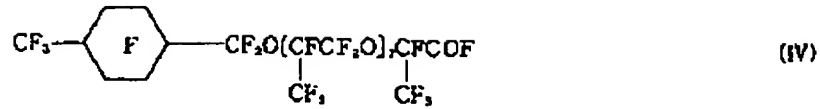
헥사플루오로프로필렌 옥사이드를 사용하는 각종 축매 공정은 당업자들에게는 널리 공지되어 있다. 헥사플루오로프로필렌 옥사이드와 피플루오로시클로 지방족 카르보닐 플루오라이드의 반응에 바람직한 축매 공정은 알칼리 금속 요오드화물 또는 알칼리 금속 브롬화물, 바람직하게는 요오드화 칼륨이나 브롬화 칼륨의 존재하에 글라임(glyme)과 같은 극성 유기 용매중에서 수행한다. 반응 온도는 매우 광범위하게, 예를 들면 약 -80℃ 내지 100℃, 바람직하게는 -30℃ 내지 60℃에서 조절될 수 있다. 통상적으로 반응 시간은 반응의 규모에 따라 수분 내지 약 50시간인데, 규모가 큰 반응은 보다 긴 시간에 소요된다. 이 반응은 통상적으로 대기압에서 수행하나, 보다 높은 압력을 사용할 수도 있으며 특수 장치는 필요치 않다.

반응을 수행하기 위하여, 먼저 용매와 피플루오로시클로 지방족 카르보닐 플루오라이드 전구체를 반응 용기에 채우고 나서, 축매를 첨가한 후 헥사플루오로프로필렌 옥사이드를 첨가하거나, 용매와 축매를 반응 용기에 채우고 카르보닐 플루오라이드를 첨가하고 나서 헥사플루오로프로필렌 옥사이드를 첨가한다.

사용되는 축매의 농도는, 기능적으로 언급하면 실험을 통해 결정될 수 있는 축매량이다. 통상적으로 요오드화 칼륨을 축매로 사용하는 경우에는, 그 양이 카르보닐 플루오라이드를 기준으로 하여 약 12중량%를 초과할 필요가 없다. 브롬화 칼륨을 사용하는 경우에는, 때로는 카르보닐 플루오라이드를 기준으로 축매의 양을 100중량%까지 어느 정도 다량으로 사용할 필요가 있다.

본 발명의 대표적인 피플루오로(시클로 지방족 에틸렌옥시안퀸렌) 카르보닐 플루오라이드 화합물은 다음과 같다:





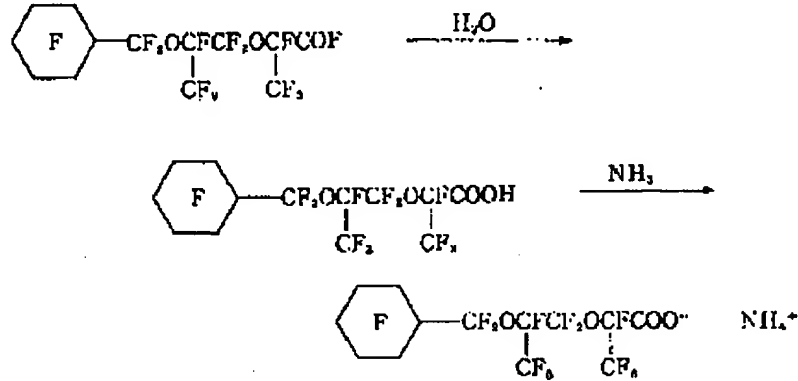
본 발명의 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시퍼플루오로알케넌) 카르보닐 플루오라이드는 많은 유도체인 제조하는데 유용한 중간체이다. 이들 유도체는, 예를 들면 카르복실산 및 이의 염, 에스테르, 아마이드, 니트릴, 알콜, 아크릴레이트, 및 비닐 에스테르와 같은 비작용성 또는 작용성 유도체들을 포함한다.

옥시비플루오로알케넌의 작용성 유도체류, 즉 퍼플루오로 폴리에테르류는 여러 특허에 개시되어 있는데, 예를 들면 미합중국 특허 제3,250,808호(무어의 다수) 및 제4,094,911호(비취의 다수)가 있다. 비작용성 만 단부일 가진 퍼플루오로폴리에테르는 상표명 "KRYTOX" 및 "FOMBLIN"으로 시판되는데, 이는 전공 펌프 유체로서 유용하다(예를 들면, 저. 카포리차오의 다수의 문헌[전공 기법용 퍼플루오로 폴리에테르 유체,

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1982, 21, 515-519] 참고).

이들 유도체는 제련환성제, 탄성중합제, 비폭제, 윤활제, 권열 및 냉각 유체, 수압 유체, 증기상 가열 및 섬유재에 발유성 및 발수성을 부여하기 위한 처리등의 각종 용도에 유용하다. 카르복실산 유도체의 암모늄 염은 특히 제련환성제로서 유용하다. 예를 들어, 암모늄 염의 제조는 카르보닐 플루오라이드물 가수분해하여 산을 형성시킨 후, 암모니아로 산을 중화시킴으로써 이루어진다.

하기 식은 화합물(III)에 대한 상기 반응은 나타낸 것이다 :

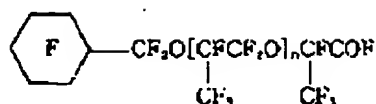


본 발명을 보다 상세히 설명하기 위하여, 하기에 비제한적인 실시예를 제공한다. 이들 실시예에서, 양은 다른 언급이 없는 한 중량%로 한다.

실시예에서 모든 생성물은 본 발명 화합물과 완전히 일치하는 물리적 특성 및 분석 특성을 보였다. 반응 생성물의 가스 크로마토그래피(GC) 분석은, 산 플루오라이드에 3m의 20% SE-52 컬럼을 사용하여 수행하거나, 또는 3m OV101 컬럼을 사용하여 산 플루오라이드를 네틸에스테르로 전환시킨 후 수행함으로써 출발 물질과 퍼플루오로(시클로 지방족 에틸렌옥시알칼렌) 생성물을 일치적으로 분리시켰다. 생성물의 적외선(IR) 스펙트럼 분석 결과, 5.22미크론에서 특징적인 카르보닐 플루오라이드 스트레치가 나타났다. 탄소 핵자기 공명(^{13}C NMR) 분석은 75-85ppm 범위에서 일부 검출 뿐만 아니라 본래의 출발 산 플루오로화물 중의 비-카르보닐-함유 불순물과 이성질체의 존재 때문에 때로는 복잡해지는 경향은 있으나, 분석 결과, 내부의 CFCF_2 기준보다 아래 영역인 +26ppm에서 특징적인 $-\text{COF}$ 불소가 나타났다. 가스 크로마토그래피-질량 스펙트럼(GC-MS) 분석도 또한 일부 경우에 대해 실시했다. 수율은 비-헥사플루오로프로필렌 옥사이드 유도체 불질에 대해 보정된 GC 검출율(%)을 기준으로 하였다.

실시예 1

진공 건조된 모노노화 칼륨(5.0g, 0.03몰, 리서, 인증된 ACS)을, 드라이아이스(상표명)-아세톤 응축기, 상부 교반기 및 가스 주입구가 설치된 3구의 둥근 바닥 플라스크(250ml)에 수용된 50g의 (나트륨 벤조페논 케틸로부터 증류시켜) 무수 디글라이민, 즉 $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ (알도리히 케미칼 컴퍼니 제품 : 99%)에 첨가하였다. 이 교반된 혼합물에 피플루오로보시프로테인 카르보닐 플루오라이드, 즉 $\text{C}_6\text{F}_{11}\text{COF}$ (85% 순도의 100g, 0.26몰)을 한꺼번에 첨가했다. 0°C에서 1시간 동안 교반한 후, 헥사플루오로프로필렌 옥사이드(80% 순도의 56g, 0.27몰)를 가스 주입구를 통해 45분에 걸쳐 첨가하였다. 2시간 동안 교반한 후, 생성된 하부의 플루오로케미칼 상(143g)을 분리하였다. 플루오로케미칼 상을 GC, IR 및 ^{19}F NMR로 분석한 바에 따르면, 상기 상은 하기식의 76%의 피플루오로 지방족 에테르-함유 카르보닐 플루오라이드 생성물,

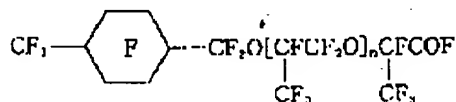


및 이것의 이성질체를 지녔고[이 생성물은, $n=0:45\%$, $n=1:38\%$, 및 $n\geq 2:17\%$ 로 분포되어 있고, 수율은 퍼플루오로비닐로렌 카르보닐 플루오라이드를 기준으로 했을 때 57%임]; 20%의 미반응한 산 플루오로화물 함유 물질; 및 4%의 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 올리고머, 즉 $C_6F_{10}O[CF(CF_3)CF_2O]_pCF(CF_3)COF$ (여기, p 는 0 내지 2임)로 구성되는 것으로 나타났다.

실시예 2

요오드화 칼륨(7.06g, 0.042몰)을, 드라이 아이스(상표명) 아세트 용축기, 상부 교반기, 및 가스 주입구가 설치된 250ml 용량의 3-구 둥근 플라스크내에 수용된 무수 디글라임(61g; 나트륨/벤조페논 케틸로부터 증류된 것)에 첨가하였다. 이 혼합된 혼합물에 퍼플루오로(4-메틸사클로렌산 카르보닐 플루오라이드)(82% 순도의 163.5g, 0.355몰)을 첨가하고, 20분간 걸쳐 0°C로 냉각시켰다.

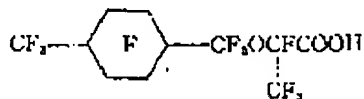
헥사플루오로프로필렌 옥사이드(65.4g, 0.394몰)를 1시간에 걸쳐 첨가하고, 반응 혼합물을 두시간 동안 교반한 후 실온으로 가온시켰다. 생성된 하부의 플루오로케미칼 상(207g)을 분리하여, 메틸에스테르의 GC-MS 분석 뿐만 아니라, GC 및 IR로 상기 플루오로케미칼 상을 분석한 결과, 상기 상은 하기식의 59%의 퍼플루오로(시글코 시빙록 메틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 플루오라이드 화합물,



과 이것의 이성질체를 포함하고 있으며, 이 생성물의 분포는 $n=0:51\%$, $n=1:41\%$ 및 $n=2:8\%$ 이 있으며, 수율은 출발 카르보닐 플루오라이드를 기준으로 하였을 때 55%였다.

실시예 3

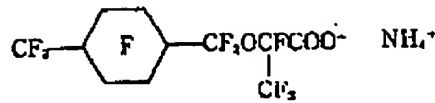
실시예 2의 생성물을 증류하고, 60-68°C/30토르에서 끓는 분획을 수거했다. 메틸 에테르의 GC 분석 결과, 약 분획은 95%의 생성물($m=0$)을 포함하는 것으로 나타났다. 이 분획(10g)을 2시간 동안 20ml의 물과 함께 교반하여 가수분해시킨 후, 프레온(상표명) 113중에 용해된 생성된 하부의 플루오로케미칼 상을 분리하여, 물로 2회 세척한 후, 황산 마그네슘으로 건조시키고 증류함으로써, 하기식으로 표시되는 7.84g의 점질의 투명한 산(비점: 82-84°C/0.1토르).



과 이것의 이성질체를 수득했다. 생성물의 IR 스펙트럼 선과, 3.2미크론에서 넓은 -OH 스트레치를 보였으며, 산 생성물과 일치하는 5.65미크론에서는 매우 강한 카르보닐 스트레치를 보였다.

실시예 4

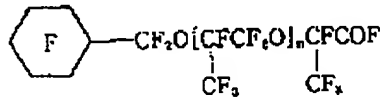
실시예 3의 산 생성물의 일부(7.7g)을, 용축기와 가스 주입관(용액 표면의 아래까지 연장되어 있음)이 설치된 100ml 용량의 3구 둥근 플라스크내에 수용된 60ml의 프레온(상표명) 113에 용해시켰다. 출발산에 대한 IR 분석 결과, 5.65미크론에서 출발산의 카르보닐 스트레치가 더 이상 나타나지 않고 6.0미크론에서 암모니아 염의 밴드가 더 이상 존재하지 않을 때까지 무수 암모니아를 상기 용액에 통과시켰다. 이어서, 용매를 증발시켜 하기식의 백색 고체,



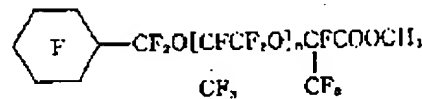
및 이것의 이성질체를 분리하였다. 상기 암모늄 염은 용융되지 않았으나, 205-210°C로 가열하자 암모니아
가 휘발되면서 분해되었다.

실시예 5

하기식의 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥서알킬렌) 카르보닐 플루오라이드,



및 이것의 이성질체(생성물의 분포는 메틸에스테르의 GC 분석 결과를 통해 판정되었을 때 n=0:94% 및 n=1:6%임)을 실시예 1에서와 같이 제조하였다. 이어서 상기 생성물(15g, 0.03몰)을 메탄올중의 30% BF₃
용액 50g에 첨가하고, 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 생성된 하부의 플루오로케미칼 상을 분리하고, 조
파 염화나트륨 수용액으로 두차례 세척하여, 하기식의 메틸에스테르 13.6g(89%),

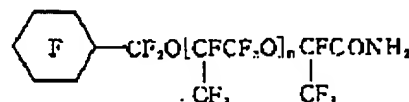


및 이것의 이성질체를 수득하였다. 이때 이 생성물의 분포는 n=0:95% 및 n=1:5%였다. IR 분석 결
과, -CH₃ 스트레치는 3.3미크론에서 날카롭고 희미한 밴드를 보였고 5.52미크론에서는 강한 카르보닐 스
트레치를 보였다. 구조는 또한 GC-MS로 더욱 자세히 확인하였는데, 그 결과 예상된 메틸에스테르의 모
이온이 나타났다.

실시예 6

실시예 5의 에스테르(11.5g)를 5ml 프레온(상표명) 113을 함유한 70ml의 메탄올중에 용해시켰다. 용액이
탁열기성이 될 때까지 부수 암모니아를 상기 용액에 통과시켰다. 생성된 용액은 실온에서(약 22°C) 하룻밤
동안 교반하였다. 암모니아와 에스테르의 반응이 완전되도록, 용액에 암모니아를 통과시키면서 용액을 환류
가열하였다. 에스테르는 환류 조건하에서 급속히 반응하였다.

이어서 상기 반응 혼합물을 물에 붓고 부가의 프레온(상표명) 113에 용해시켜, 물로 세척한 후 생성된 하
부의 플루오로케미칼 상을 분리하여, 황산 나트륨상에서 건조시키고 용매를 제거함으로써, 하기식으로 표시
되는 9.2g의 백색의 일납성 고체(용점: 55-59°C),

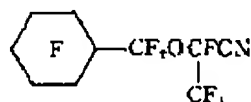


특허공고 96-9774 11/25

및 이의 이성질체를 수득하였으며, 이 생성물의 분포는 $n=0:95\%$ 및 $n=1:5\%$ 이었다. IR 분석 결과 5.82미크론에서는 카르보닐 스트레치가 나타났을 뿐 아니라, 2.85 및 3.1미크론에서는 $-NH_2$ 스트레치가 이 중선으로 나타났다. GC-MS를 통해 아마이드 구조를 확인했으며, 그 결과 예상된 모이온이 나타났다.

실시예 7

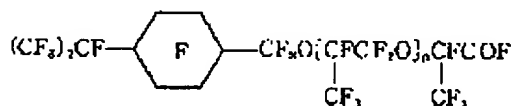
실시에 6의 아마이드(9.2g)를 100ml의 둥근 바닥 플라스크에 넣고 오산화인(20g)을 첨가하고, 이 혼합물을 균질해질 때까지 교반하였다. 얇은 경도의 중류 페트를 플라스크에 부착시킨 후 이 플라스크를 오일 배스에 넣었다. 오일배스를 195℃로 서서히 가열한 후 그 온도에서 150분간 유지시켰다. 이 기간 동안에 소량의 액체가 증발되었으며 플라스크내에서는 액체의 환류가 이루어졌다. 이 기간의 중간에 중류 페트를 흡수기(吸水器)에 부착하여 진공 상태를 조성시킴으로써 플라스크에 남아 있는 액체를 심장 증발시켜, 하기식으로 표시되는 8.4g의 두명한 액체 상배와 니트릴,



및 이것의 이성질체를 수득하였다. IR 분석 결과, 3.0미크론 이십에서는 출발 아마이드 빈도가, 5.82미크론에는 카르보닐 배드가 없었으며, 4.37미크론에서는 날카롭고 희미한 밴드로서 니트릴 스트레치가 나타났다. GC-MS로써 니트릴 구조가 확인되었으며, 그 결과 각종 올리고머 및 고리-수축 생성물의 상응하는 모이온이 나타났다.

실시예 8

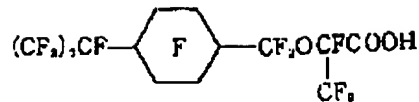
요오드화 칼륨(3.56g, 0.021몰)을, 드라이 아이스(상표명)-아세톤 응축기, 상부 교반기 및 가스 주입구가 설치된 250ml 용량의 3-구 둥근 바닥 플라스크내에 수용된 무수 디글라이프(94g)에 첨가하였다. 이 교반된 혼합물에 퍼플루오로(4-이소프로필시클로헥산)카르보닐 플루오라이드(58% 순도의 147g, 0.179몰)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 약 25분간 교반시켜 0℃로 냉각시켰다. 이어서 헥사플루오로(2,2,6,6-테트라플루오로-5-옥사이드(32.7g, 0.197몰)를 30분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 생성된 혼합물은 4시간 동안 교반한 후 색으로 가 혼시켰다. 이어서 생성된 하부의 플루오로케미칼 층(166g)을 분리하여, 하기식의 퍼플루오로(시클로 지방족 에틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 플루오라이드 화합물(26%),



와 이것의 이성질체를 수득하였는데, 이 생성물의 분포는 메틸에스테르의 GC 분석으로 결정한 결과 $n=0:81\%$ 및 $n=1:19\%$ 이고, 수율은 출발 카르보닐 플루오라이드를 기준으로 하여 35%였다. 구조는 GC-MS로 더욱 자세히 확인하였으며, 그 결과 예상된 메틸에스테르에 대한 모이온이 나타났다.

실시예 9

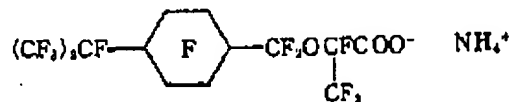
실시에 8의 생성물을 증류한 후 68-86℃/15토르에서 얇은 분획을 수거했다. 상기 분획(15g)중 $n=0:93\%$ 및 $n=1:7\%$ 의 분포를 갖는 일부를 30ml의 물에 첨가하고 실시예 3에서의 같이 가수분해 시켰다. 이 가수분해된 생성물은 증류하여 하기식의 4 생성물(5.7g, 비점: 87℃/0.5토르)



및 이것의 이성질체를 수득하였다. IR 분석 결과, 3.1마이크론에서는 넓은 -OH 스트레치가 나타났고 5.54 마이크로에서는 산 카르보닐이 나타났다.

실시예 10

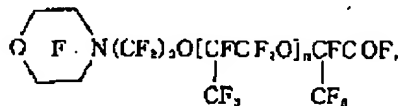
실시예 9의 산 생성물(6.2g)을 50ml와 프예온(상표명) 113에 용해시킨 후, 용액에 pH 케이퍼를 사용했을 때 염기성을 띤 때까지 두수 암모니아를 생성된 용액에 통과시켰다. 이어서 용액을 증발시켜서 하기식의 담황색의 고체 생성물(5.54g)



및 이것의 이성질체를 수득하였다. IR 분석 결과, 3.2마이크론에서 암모늄 이온의 강하고 넓은 밴드가 나타났을 뿐 아니라 6.0마이크론에서는 카르보닐 밴드가 나타났다. 융점은 187-202°C이며, 생성물중의 암모니아는 분해되어 휘발되었다.

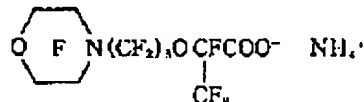
실시예 11

실시예 1의 방법을 사용하여, 브롬화 칼륨(2.59g, 0.022몰), 디글라이시(100g), 및 퍼플루오로(모폴라노프 코파오닐) 플루오라이드(68% 순도의 100g, 0.18몰)를 혼합하고, 25°C에서 1시간 동안 교반하였다. 이어서, 반응 혼합물을 0°C로 냉각한 후 헥사플루오로프로필렌 옥사이드(80% 순도의 40g, 0.19몰)를 30분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 다시 약 4시간 동안 교반한 후, 2시간에 걸쳐 약 25°C로 가온하였다. 생성된 하부의 플루오로케미칼 상은 하기식의 퍼플루오로(시클로 지방족 메탄옥시알킬렌) 카르보닐 플루오라이드 화합물(52%)



를 생성시켰으며, 이 생성물의 분포는 메틸에스테르의 GC로 판정한 결과 n=0:79%, n=1:12% 및 n=2:9%이며, 수율은 축발 카르보닐 플루오라이드를 기준으로 하여 60%였다.

이 생성물을 실시예 3에서와 같이 증류하여 가수분해한 뒤 두수 암모니아와 반응시키고, 실시예 4에서와 같이 전조시켜 하기 식의 고체 생성물을 생성시켰다:

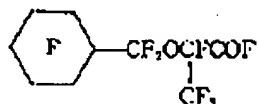


특허공고 95-9774 12/25

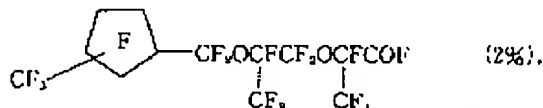
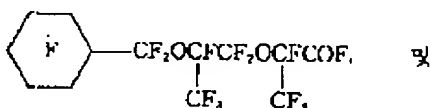
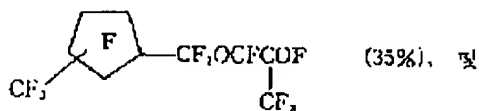
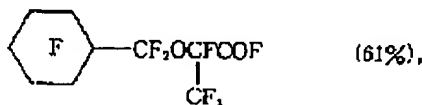
이 생성물의 융점은 164-175℃이며, 생성물중의 암모니아는 분해되어 휘발되었다. 산 플루오라이드와 디아조메탄의 반응으로 제조된 상응하는 메틸 에스테르는 GC-MS를 통해 그 구조를 더 확실히 알 수 있었다.

실시예 12

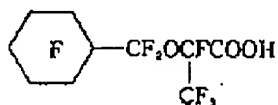
하기 식의 퍼플루오로(시클로 지방족 에틸렌옥시일렌) 카르보닐 플루오라이드 및 이것의 이성체는 실시예 1에서와 유사한 방법을 사용하여 제조하였다:



이 생성물은 휘류 분란기가 설치된 3-플레이트 스나이더(Snyder) 컬럼을 통해 증류시켰다. 이어서 이 분획을 대기압하에서 124-160℃로 증류하여 메틸 에스테르의 GC로 결정한 결과, 하기 화합물인 것으로 밝혀졌다:



이 분획(538g)을 500ml의 물과 함께 교반하여 가수분해하고, 30분 후, 생성된 플루오로카복시산을 분리하여, 100g의 96% 진한 황산으로 재처리하였다. 이어서, 이 상을 78-86℃의 헤드 온도 및 0.05토르에서 증류시켰으므로써, 하기 식으로 나타나는 456g의 투명한 액체 산 생성물

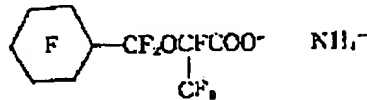


과 이것의 이성질체를 수득하였다. 상기 생성물은 IR 및 GC-MS로써 확인하였다.

실시예 13

실시예 12의 생성물(444g)을 600g의 프리온(상표명) 중에 용해시킨 후, 가스 주입관과 -78℃의 응축기가 설치된 플라스코에 넣었다. 그리고, 용액이 적은 pH 종이상에서 용액이 염기성으로 되기까지, 총 26g의 암모니아 가스를 첨가하였는데, 이때 반응 혼합물은 상당한 점성을 지녔다. 이어서, 플라스코내의 내용물을 유리 접시에 붓고, 실온에서 하룻밤 동안 건조시킨 후, 다시 8시간 동안 70℃에서 건조시켰다. 하기식

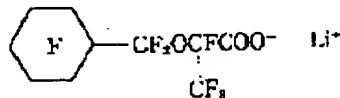
의 암도늄 염(400g, 백색 고체)



및 이것의 리튬염으로 알려진 이성질체를 분리했다. ^{19}F NMR과 IR 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실시예 14

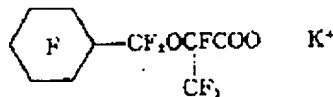
실시예 12에서와 유사한 방법을 사용하여 제조한 산 생성물(20g)을 둥근 바닥 플라스크에 첨가했다. 이어서, 수산화 리튬(1.1g)을 80ml의 물에 용해시켰다. 용액이 염기성을 될 때까지 상기 수산화 리튬 용액을 둥근 플라스크에 첨가했다. 이어서, 반응 혼합물을 걸점화 점시에 붓고, 90°C에서 하룻밤 건조시킨 후, 다음식의 리튬 염(19.4g, 백색 고체)



및 이것의 이성질체를 분리했다. IR 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실시예 15

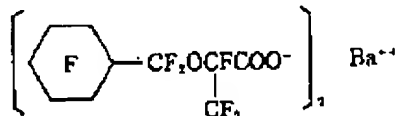
실시예 12에서와 유사한 방법을 사용하여 제조한 산 생성물(20g)을 둥근 바닥 플라스크에 첨가했다. 이어서, 수산화 칼륨(2.8g)을 80ml의 물에 용해시킨 후, 이 용액이 염기성을 될 때까지 수산화 칼륨 용액을 플라스크에 첨가했다. 이어서, 반응 혼합물을 걸점화 점시에 붓고, 93°C에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 다음식의 칼륨염(20.9g, 백색 고체)



과 이것의 이성질체를 분리하여 IR 분석한 결과, 이 생성물과 일치했다.

실시예 16

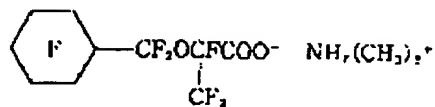
실시예 12에서와 유사한 방법을 사용하여 제조한 산 생성물(10g)을 둥근 바닥 플라스크에 첨가했다. 이어서, 수산화 바륨(3.5g)을 80ml의 물에 용해시켰다. 이 용액이 염기성이 될 때까지, 플라스크에 수산화 바륨 용액을 첨가했다. 이어서 반응 혼합물을 걸점화 점시에 붓고 93°C에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 그리고, 다음식의 바륨염(11.3g, 백색 고체)



과 이것의 이성질체를 분리하였다. IR 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실시예 17

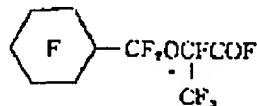
실시예 12에서와 유사한 방법을 사용하여 제조한 산 생성물(10g)을 둥근 바닥 플라스크에 첨가했다. 이 용액이 염기성이 될 때까지 디메틸아민(40% 수용액, 3.0g)을 플라스크에 첨가했다. 이어서 반응 혼합물을 걸점화 점시에 붓고 75°C에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 그리고, 아민 염(10.8g, 백색 고체)



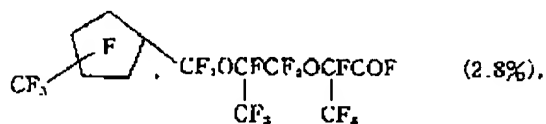
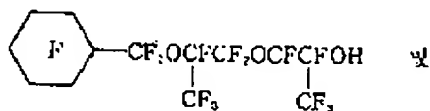
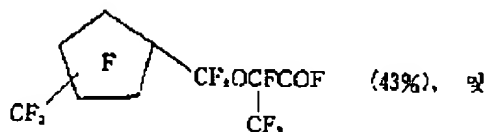
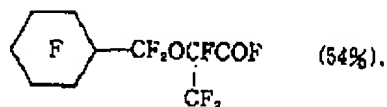
와 그것의 이성질체를 분리했다. IR 분석은 이 생성물과 일치했다.

실시예 18

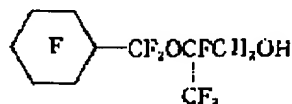
하기식의 퍼플루오로(시클로 지방족 에틸렌우사알킬렌) 카르보닐 플루오라이드



과 이것의 이성질체는 실시예 1에서와 유사한 방법을 사용하여 제조하였다. 이어서 이 생성물을 환류 분할기가 설치된 3-플레이트 스나이더 컬럼을 통해 증류시켰다. 주요한 생성물 분획은 75-89°C 및 100토르에서 증류되었다. 산 플루오라이드의 GC 분석 결과, 이 물질은 하기 식의 화합물 및 0.2%의 헥사 플루오로프로필렌 우사이드 사량체인 것으로 밝혀졌다:



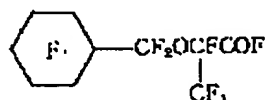
이 산 플루오라이드(50g)를 3.8g의 나트륨 보로하이드라이드, 100g의 프레온(상표명) 113 및 10g의 테트라클라일이 수용된 플라스크에 1시간 30분 동안 첨가하였다. 이어서 반응 혼합물은 40-50°C에서 3시간 동안 가열하고 나서 실온으로 냉각한 후, 50ml의 물에 부었다. 생성된 반응 혼합물은, 진한 황산 5g을 첨가하여 pH 3으로 산성화시킨 후, 생성된 하부의 플루오로케미칼 상을 분리시켰다. 이 플루오로케미칼 상은, 1g의 염화나트륨이 용해된 50ml의 물로 세척하였다. 이어서, 플라스크 온도가 105°C로 된 때까지 플루오로케미칼 상을 대기압하에서 제거하였다. 생성된 잔류물은, 환류 분할기가 설치된 3-플레이트 스나이더 컬럼을 통해 45토르에서 증류시켰다. 생성된 무명한 다음식의 액체 양분(32g)



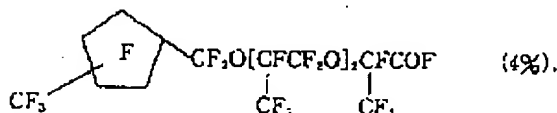
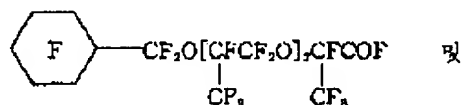
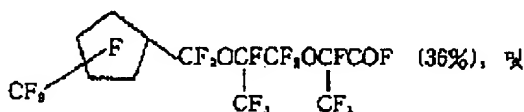
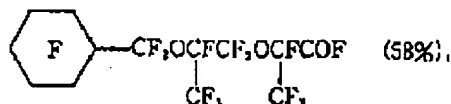
외 이것의 이성질체는 92-110℃ 및 45도브에서 증류시켰다. ¹⁹F NMR 및 IR은 상기 생성물과 일치했다.

실시예 19

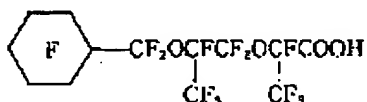
하기식의 피플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 플루오라이드



와 이것의 이성질체를 실시예 1에서와 유사한 방법을 사용하여 제조한 후, 증류 헤드의 온도가 160℃에 도달하고, 증류 플라스크중의 잔류물 온도가 180℃에 도달할 때까지 증류시켰다. 증류 플라스크중의 잔류물운 산 플루오라이드로서 GC로 분석한 결과, 이 물질은 2%의 헥사플루오로프로판렌 옥사이드 사량체 뿐만 아니라, 하기 식의 화합물인 것으로 밝혀졌다.



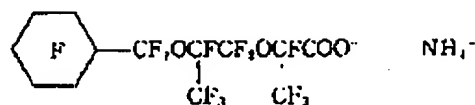
상기 증류 플라스크내의 잔류물(183g)은 가수분해가 일어나도록 교반하면서 이에 124ml의 물은 첨가함으로서, 상기 잔류물을 상응하는 산으로 가수분해 시켰다. 30분 후, 생성된 대부분의 플루오로메틸 산을 분리한 후 105-120℃의 헤드 온도 및 0.3도브에서 증류시켰으므로써 두껍고 농축된 다음식의 액체 산 생성물



과 이것의 이성질체를 수득하였다. IR 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실시예 20

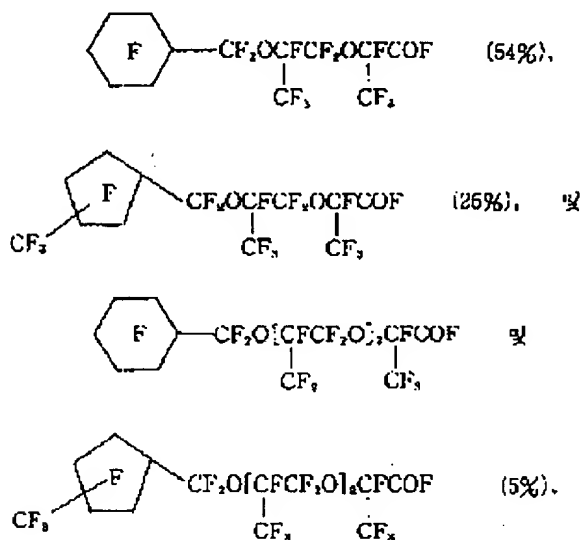
실시예 19의 산 생성물(96g)을 200g의 프레온(상도당) 113중에 용해시킨 후, 가스 주입관과 -78℃의 용축기가 설치된 플라스크에 넣었다. 젖은 pH 종이 상에서 용액이 열기성으로 될때까지 암모니아 가스(3g)를 플라스크에 첨가하였고, 이때 반응 혼합물이 매우 점성을 띠게 되었다. 이어서 플라스크내의 내용물을 유리 접시에 붓고 실온에서 하룻밤 동안 건조시킨 후 8시간 동안 70℃에서 건조시켰다. 결과적으로 하기식의 백색 고체 암모늄 염(88g)



과 이것의 퍼플루오로메틸시클로헥실 이성질체를 분리하였다. ^{19}F NMR 및 IR은 이 생성물과 일치했다.

실시예 21

헥사플루오로프로필렌 옥사이드를 퍼플루오로시클로헥산 카르보닐 플루오라이드와 2:1(몰비)로 반응시켰다. 이 생성물을 환류 분할기가 설치된 3-플레이트 스나이더 컬럼을 통해 분별 증류하였다. 주요 생성물의 분점은 93-114°C 및 40토르에서 증류되었다. 산 플루오라이드의 GC 분석 결과, 이 물질은 하기 식의 화합물 및 4%의 헥사플루오로프로필렌 옥사이드 사량체인 것으로 밝혀졌다:



이 혼합물을 6.3g의 나트륨 모노히드라이드 및 100g의 아세토니트릴이 수용된 플라스크에 30분에 걸쳐 첨가함으로써 디히드로알콜로 전환시켰다. 이어서, 반응 혼합물을 3시간 동안 70-80°C로 가열한 후 실온으로 냉각시켜 100ml의 물에 부었다. 반응 혼합물에 8g의 진한 황산을 첨가하여 pH 3으로 산성화시킨 후 생성된 하부의 플루오로케탄 상을 분리시켰다. 이어서, 1g의 염화나트륨이 용해된 50ml의 물로써 이 상을 세척한 후, 포트의 온도가 96°C가 될때까지 대기압하에서 증발시켰다. 생성된 잔류물은 환류 분할기가 설치된 3-플레이트 스나이더 컬럼을 통해 1.0토르에서 증류시켰다. 이어서, 다음식의 당황색의 액체 알콜 생성물 (74g)

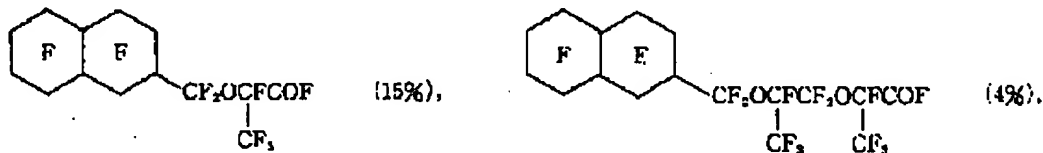


과 이것의 이성질체는 82-102°C의 헤드 온도 및 1.0토르에서 증발되었다. IR 및 GC-MS 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실시예 22

요오드화 칼륨(2.4g, 0.014몰) 및 네프라글라임(40g, 100-190ppm 물)을 실시예 2에서 기술한 바대로 혼합하였다. 퍼플루오로메틸렌 카르보닐 플루오라이드 (54% 순도 109g, 0.12몰)를 첨가하고, 혼합물을 실

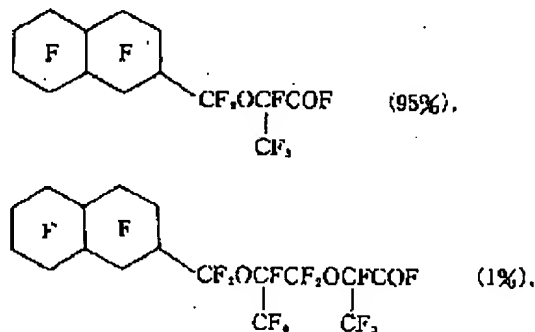
온에서 30분간 교반하였다. 이어서, 이 혼합물을 5분에 걸쳐 0℃로 냉각시켰다. 헥사플루오로프로필렌 옥사이드(25g, 0.15몰)를 1시간에 걸쳐 첨가하고, 반응 혼합물을 45분간 교반하고 나서, 하룻밤 동안 교반하면서 실온으로 가온하였다. 이어서, 생성된 하부의 플루오로케미칼 상(127g)을 분리하였다. 메틸에스테르의 GC 분석 결과, 생성된 생성물은 저비점의 불활성 물질(53%), 비반응된 퍼플루오로데카린 카르보닐 플루오라이드(28%)



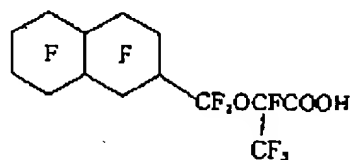
및 이것의 이성질체를 포함하는 것으로 나타났으며, 수율은 출발 산 플루오라이드를 기준으로 하여 29%였다. 이 생성물은 메틸에스테르의 GC-MS로 확인하였다.

실시예 23

실시예 22와 생성물을 증류하고, 헤드 온도 52-67℃ 및 1.0토르에서 끓는 분획을 수거하였다. GC 분석 결과, 이 생성물은 다음식의 화합물



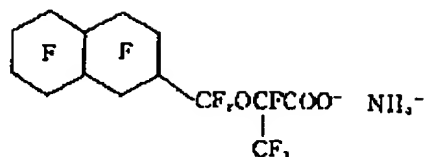
과 이것의 이성질체를 포함하는 것으로 나타났다. 이 분획(9.6g)을 끓는 10ml가 들어 있는 톨리에넬렌 병에 넣고, 가수분해가 이루어지도록 5분 동안 진탕하였다. 생성된 하부의 플루오로케미칼 상을 분리시킨 후 0.1 토르에서 증류시켰다. 하기식의 투명한 액체 산 생성물(6.7g)



과 이것의 이성질체를 99-109℃ 및 0.1토르에서 증류시켰다. IR 분석 결과는 이 생성물 및 이것의 이성질체와 일치하였다. 이 생성물을 디아조메탄으로써 파생시켜 메틸에스테르를 생성시킨 후, 이것은 GC-MS로 확인한 결과 주피크는 분자량이 668인 것으로 나타났다.

실시예 24

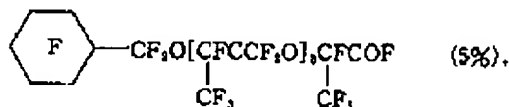
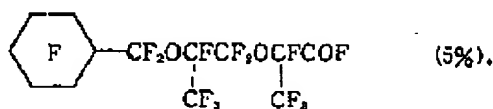
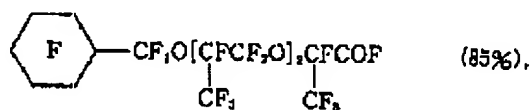
실시예 23의 산 생성물(5.6g) 일부분을 결정화 점시에 부었다. 이어서, 수산화 암모늄(30% NH₃, 3.2g)을 산에 첨가한 후, 시계 겹시를 삼기 점시위에 올려 놓고 겹시를 5분간 90° 앞뒤로 회전시켰다. 이어서, 반응 생성물을 15분 동안 방치한 결과 반응 생성물의 pH가 임기성으로 되었다. 이 혼합물을 다시 약 주격으로 강하게 교반한 후 70℃에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 이어서, 생성된 하기식의 노란색의 고체 암모늄염(5.3g)



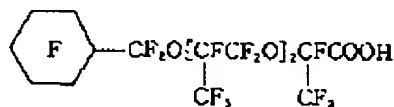
및 이것의 이성질체를 분리하였다. IR 분석은 이 생성물과 일치했다.

실시예 25

헥사플루오로프로판렌 옥사이드를 퍼플루오로시클로헥산 카르보닐 플루오라이드와 2:1(몰비)로 반응시켰다. 생성된 시 플루오라이드 생성물은 22-55토르에서 분별 증류시켰다. 주요 생성물 분획(2:1 부가 생성물)은 57-63°C 및 30-35토르에서 증류시켰다. 원하는 생성물 분획(3:1 부가 생성물)은 64-82°C 및 22-25토르에서 증류시켰다. GC 분석 결과, 이 분획의 생성물 분포는 다음의 화합물



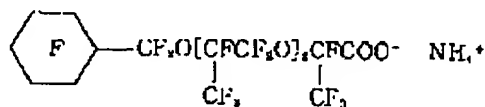
및 이것의 퍼플루오로메틸 시클로헥틸 이성질체로 나타났다. 여기에 카르보닐 플루오라이드 분획(53.6g)을 표반하면서 첨가하고, 50ml의 물을 첨가하여 가수분해를 유도하였다. 30분 후, 50g의 프레온(상표명) 113을 첨가하고 생성된 하부의 플루오로케미칼 상을 분리하였다. 이 플루오로케미칼 상은, 프레온(상표명)이 제거될 때까지 회전 증발기에서 증발시킨 후, 그 잔류물은 0.1토르의 진공하에 증류시켰다. 생성된 투명하고 농축된 하기식의 액체 산 생성물(40.7g)



과 이것의 이성질체들 해당 온도 100-104°C 및 0.1토르에서 증류시켰다. 이 증류된 물질을 디아조메탄으로 세 화생시킨 후 GC-MS로 판정할 결과, 상기 산 생성물과 일치했다.

실시예 26

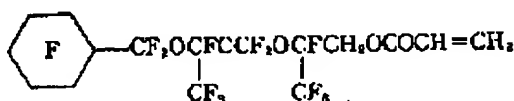
실시예 25의 산 생성물(39.0g)의 일부분을 100g의 프레온(상표명) 113중에 용해시키고, 수산화 암모늄(30% NH₃, 3.0g)을 첨가하여 용액을 pH 6으로 하였다. 이어서, 반응 혼합물을 결정화 접시에 붓고 60°C에서 하룻밤 동안 진탕시켰다. 하기식의 백색의 길납성 고형 암모늄 염(40g)



및 이것의 염을 분리하였다. ¹⁹F NMR 분석 결과는 이 생성물과 일치했다.

실시예 27

실시예 21의 알콘(50g)의 일부분을 100g의 프레온(상표명) 113중에 용해시킨 후, 상부 코만기, 온도제, 부가의 갈래기 및 판류 동축기가 설치된 둥근 바닥 플라스크에 넣었다. 이어서, 트리에탄아민(9.5g) 및 소량(5mg)의 비드로쉬논의 모노에틸 에테르를 반응 플라스크에 첨가한 후, 교반하면서 아크릴로일 클로라이드(8.5g)를 서서히 첨가하고, 반응 온도는 40℃ 이하로 유지시켰다. 아크릴로일 클로라이드를 완전히 첨가한 후에는, 반응 혼합물을 30분간 교반하였다. 수산화 칼륨(3% 수용액, 200ml)을 첨가하고, 냉각된 반응 혼합물의 하부 층을 분리한 후, 염산(5% 수용액, 100ml)으로 세척하고, 다시 물(100ml)로 세척하였다. 프레온(상표명) 113을 회전 증발기에서 용출기 압력하에 제거하고, 잔류물을 80-98℃ 및 0.3토르에서 증류시키 하기식의 투명한 액체 아크릴에이드 에스메르(38.7g)









및 이것의 퍼플루오로 메틸실클로헥실 이성질체를 생성시켰다. IR 및 GC-MS 분석 결과는 이 생성물과 일치하였다.

실시예 28-35 및 비교 실시예 C1-C5

실시예 28-35에서는, 실시예 4, 10, 11, 13, 24 및 26의 방법에 따라 제조한 본 발명의 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시퍼플루오로 알케인) 카르복실레이트 암모늄 염을 du Nouy 세면 장력 측정제를 사용하여 각종 농도에서의 수용액의 표면 장력을 관측함으로써 제면활성제로서 평가하였다. 비교 실시예 C1-C5에서는 제면활성제로서 퍼플루오로알칸산산 카르복실레이트 암모늄 염 및 퍼플루오로- α -알콕시 프로피온산 카르복실레이트 암모늄 염을 사용하여 유사하게 테스트하였다. 그 결과는 표 1에 제시하였는데, "테스트한 생성물"은 원하는 주반응 생성물이나, 전술된 바와 같이 1:2 이성체도 또한 존재하였다.

B. 1

신시예	테스트한 생성물	표약장력 (dynes/cm)				
		50ppm	100ppm	500ppm	1000ppm	5000ppm 10,000ppm
C1	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	66.4	63.7	56.6	49.8	33.3 24.9
C2	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	68.1	65.0	54.7	46.1	29.6 19.8
28	 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	52.9	47.3	32.0	25.6	17.7 20.5
C3	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	53.8	49.1	36.4	28.5	17.7 17.5
C4	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	56.3	49.3	33.4	28.3	16.3 16.3
29	 $\text{O F N}(\text{CH}_2)_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	41.7	37.5	25.3	18.7	18.7 18.5
30	 $\text{CF}_3-\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	46.9	40.7	27.8	19.5	17.6 18.0
31	 $\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ (75%) and  $\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ (25%)	37.4	32.6	20.4	18.3	18.1 18.0
C5	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	33.0	33.1	20.7	17.2	14.2 14.7
32	 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	28.1	24.0	19.9	20.1	18.5 18.4

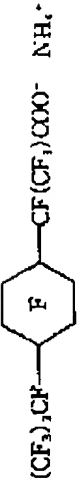

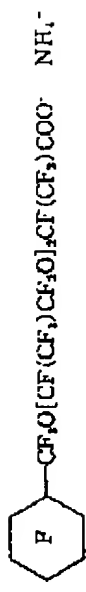
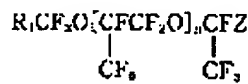
33		33.4	25.4	18.2	16.2	17.8	17.1
34		26.2	23.8	17.9	17.9	18.4	18.6
34		19.7	19.1	18.6	18.5	18.3	18.4

표 1의 데이터에서 알 수 있듯이, 본 발명의 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시알케렌) 카르복실레이트 암모늄 염은 퍼플루오로- α -알콕시 프로피온산 카르복실레이트 암모늄 염이나 퍼플루오로알칸산 카르복실레이트 암모늄 염보다 분자도가 보다 높긴 하나, 동일한 탄소 원자수의 퍼플루오로알칸산의 암모늄 염이나 퍼플루오로- α -알콕시프로피온산의 암모늄 염과 동일하게 우수한 제면활성제 특성을 나타내 보임을 알 수 있다.

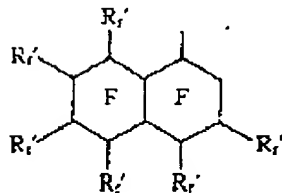
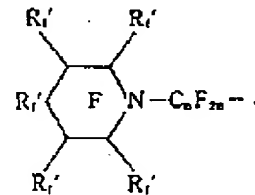
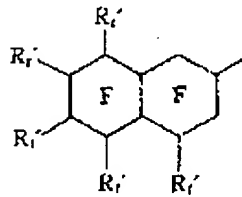
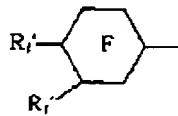
본 발명은 그 영역 및 기술 사상에서 벗어나지 않는 한 다양하게 변경 및 조선했을 수 있음을 당업자라면 알 것이며, 본 발명은 설명을 목적으로 본원에 제시된 바에 의해 제한되지 않는다.

특허청구의 범위

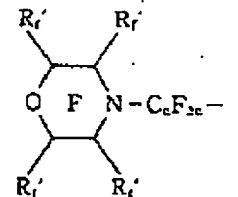
1. 하기 일반식와 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시알케렌) 카르보닐 플루오라이드 화합물 및 이의 유도체:



상기 식중, R_1 는 하기 식의 퍼플루오로시클로 지방족기, 즉



또는

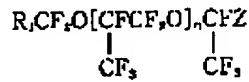


(식중, 각 R_1' 는 각각 불소 또는 C_1-C_4 의 직쇄 또는 측쇄의 퍼플루오로 알킬기이되, 상기 R_1' 라디칼중 두 개 이하의 R_1' 라디칼은 상기의 퍼플루오로알킬기이며, n 은 1 내지 6의 정수임)이고; n 은 0 내지 약 10이고; Z 는 $-COF$ 이거나 이의 작용성 또는 비작용성 유도체로서, $-H$, $-X$, $-CF_2H$, $-CF_2X$, $-CH_2OH$, $-COX$, $-COR$, $-COOH$, $-COOM$, $-COOR$, $-CF_3$, $-CONR'R'$, $-CH_2NH_2$, $-CH_2NCO$, $-CN$, $-CH_2OCOR$, $-CH_2OSO_2R_1$, $-C_3N_2(R_1'')_2$, $-CH_2OCOR$, $-CH_2OCOCR'=CH_2$, 또는 $-(CH_2)_nSi(R''')_3$ 이고, 이때 $-X$ 는 $-F$, $-Cl$, $-Br$ 또는 $-I$ 이고; M 은 암모늄기 또는 일가의 금속

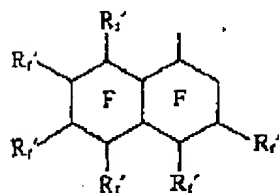
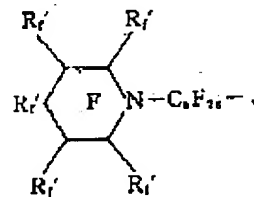
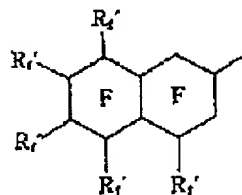
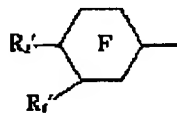
원자이고; v는 M의 원자가로서 1, 2 또는 3이며; R 및 R'는 각각 II 또는 저급 알킬, 아릴 또는 이들의 조합체이거나, 또는 -CONR'R' 중의 두개의 R' 기는 함께 말단부분을 형성하며, 말단부분은 아마도 질소와 함께 에테르시클릭 코리를 형성하고; R''는 -H 또는 -CH₃이고; R'''는 메톡시와 같은 가수분해성 기이고; R_i'''는 하나 또는 다수개의 헤테로 원자를 포함할 수 있는 골부으로 지방족 기이며; m은 2 내지 1의 정수이다.

2. 제 1항의 상기 퍼플루오로(시클로 지방족 메틸렌옥시임핀덴) 카르보닐 플루오라이드와 카르복실레이트 암모늄염 유도체를 포함하는 플루오로케미칼 계면활성제.

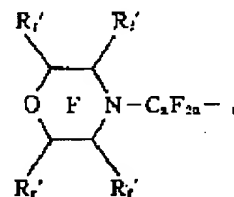
3. 제 2항에 있어서, 상기 카르복실레이트 암모늄염 유도체가 하기 식으로 표시될 수 있는 플루오로케미칼 계면활성제:



상기 식중, R₁는 하기 식의 퍼플루오로시클로 지방족 라디칼로서, 즉

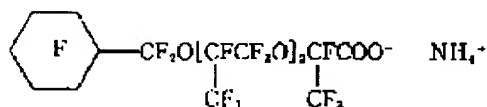
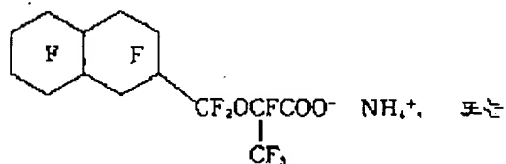
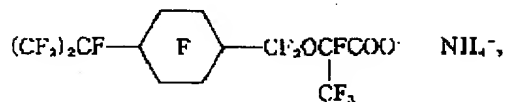
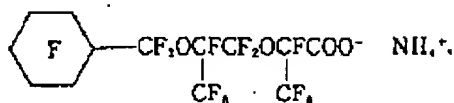
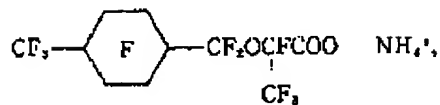
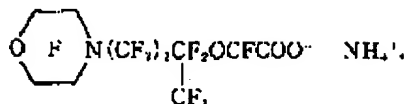
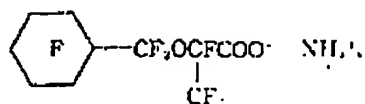


또는

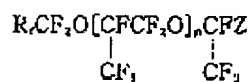


(이중, 각 R₁'는 각각 불소이거나 C₁-C₄의 직쇄 또는 측쇄의 퍼플루오로알킬기이되, 상기 R₁ 라디칼중 두 개 이하의 R₁' 라디칼은 상기 퍼플루오로알킬기이며, a는 1 내지 6의 정수임)이고; n은 0 내지 약 10이며; Z는 -COO-NH₄⁺이다.

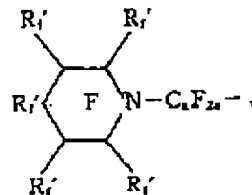
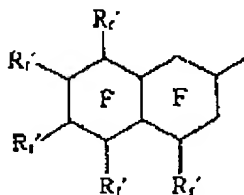
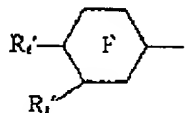
4. 제 2항에 있어서, 상기의 암모늄염 유도체가 하기 식의 화합물을 포함하는 플루오로케미칼 계면활성제:

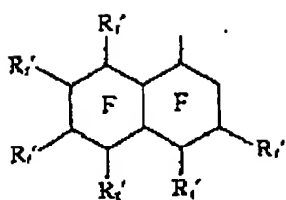


5. 제 1 항에 있어서, 하기 식으로 표시되는 플루오로케미칼 금속염을 포함하는 퍼플루오로(시클로 지방족 에틸렌옥시알킬렌) 카르보닐 플루오라이드 화합물 및 그의 유도체 :

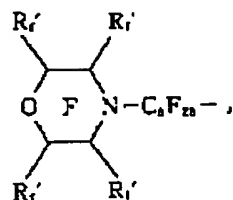


상기 식중, R₁는 퍼플루오로시클로 지방족 라디칼로서, 즉



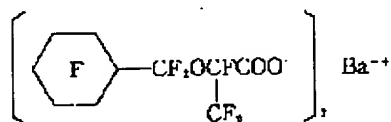
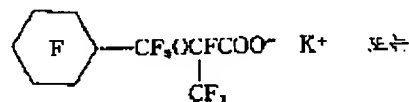
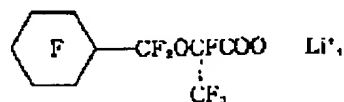


또는



(이중, R'_1 는 각각 불소이거나 C_1-C_4 의 직쇄 또는 측쇄의 퍼플루오로알킬기이며, 상기 R'_1 라디칼중 두개 이하의 R'_2 라디칼은 상기 퍼플루오로알킬기이며, a 는 1 내지 6의 정수임)이고; n 은 0 내지 약 10이며; Z 는 $-COOM_v$ 로서, 이중 M 은 금속 원자이고, v 는 M 의 원자로서 1, 2 또는 3이다.

6. 제5항에 있어서, 상기 퍼플루오로케미칼 금속염이 하기식의 화합물을 포함하는 퍼플루오로시클로 지방족 메틸렌유사알킬렌카르보닐 플루오라이드 화합물 및 이의 유도체:



이 페이지는

여백입니다